

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-058054

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

B01J 23/72  
B01D 39/14  
B01D 53/86  
B01J 23/10  
B01J 23/34  
B01J 23/825  
B01J 23/835  
F01N 3/02  
F01N 3/10  
F01N 3/24

(21)Application number : 2003-180464

(71)Applicant : FORD GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

(22)Date of filing : 25.06.2003

(72)Inventor : CHIGAPOV ALBERT N  
DUBKOV ALEXEI A  
CARBERRY BRENDAN PATRICK  
MONTREUIL CLIFFORD NORMAN  
GRAHAM GEORG WADE  
MCCABE ROBERT WALTER  
CHUN WOOSANG

(30)Priority

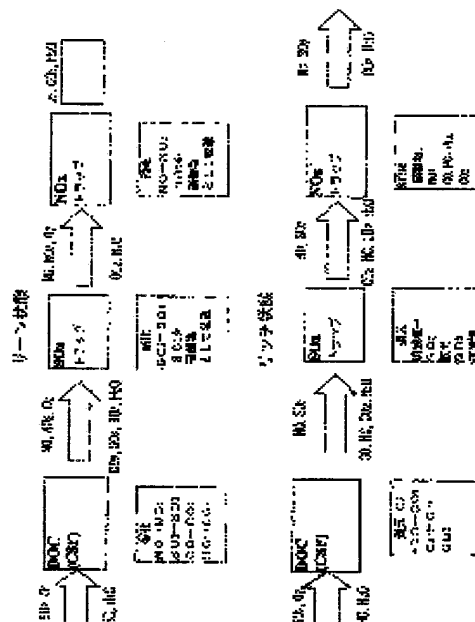
Priority number : 2002 02100748 Priority date : 25.06.2002 Priority country : EP

(54) CATALYST COMPOSITION OF SO<sub>x</sub> TRAP FOR DIESEL ENGINE AND LEAN BURN GASOLINE ENGINE, METHOD OF USING THE CATALYST COMPOSITION, DIESEL OXIDATION CATALYST HAVING THE CATALYST COMPOSITION, AND CATALYZED SOOT FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To adsorb SO<sub>x</sub> as metal sulfates under lean conditions and to emit the accumulated SO<sub>x</sub> as SO<sub>2</sub> under rich conditions.

SOLUTION: The catalyst composition has a general structure of Cu/A-oxide, wherein the A-oxide represents SiO<sub>2</sub>, Zr-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or a mixture of these, and the composition is suitable for a SO<sub>x</sub> trap and regenerable and contains no platinum metal. The catalyst can collect SO<sub>x</sub> in a lean state. As for the irreversible SO<sub>x</sub> trap which can be regenerated only in a temperature increasing state in another operation mode, a system containing praseodymia, zirconia-praseodymia, manganese-yttria and a mixture of these is effective to remove SO<sub>x</sub>.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-58054

(P2004-58054A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

B O 1 J 23/72  
B O 1 D 39/14  
B O 1 D 53/86  
B O 1 J 23/10  
B O 1 J 23/34

B O 1 J 23/72 Z A B A  
B O 1 D 39/14 B  
B O 1 J 23/10 A  
B O 1 J 23/34 A  
F O 1 N 3/02 3 2 1 A

3 G O 9 0  
3 G O 9 1  
4 D O 1 9  
4 D O 4 8  
4 G O 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-180464 (P2003-180464)  
(22) 出願日 平成15年6月25日 (2003.6.25)  
(31) 優先権主張番号 02100748.9  
(32) 優先日 平成14年6月25日 (2002.6.25)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 503136222  
フォード グローバル テクノロジーズ、  
リミテッド ライアビリティ カンパニー  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48126  
、ディアボーン パークレーン タワーズ  
イースト 600 ワン パークレーン  
ブルバード

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘

(74) 代理人 100094134

弁理士 小山 廣毅

(74) 代理人 100110939

弁理士 竹内 宏

(74) 代理人 100113262

弁理士 竹内 祐二

最終頁に続く

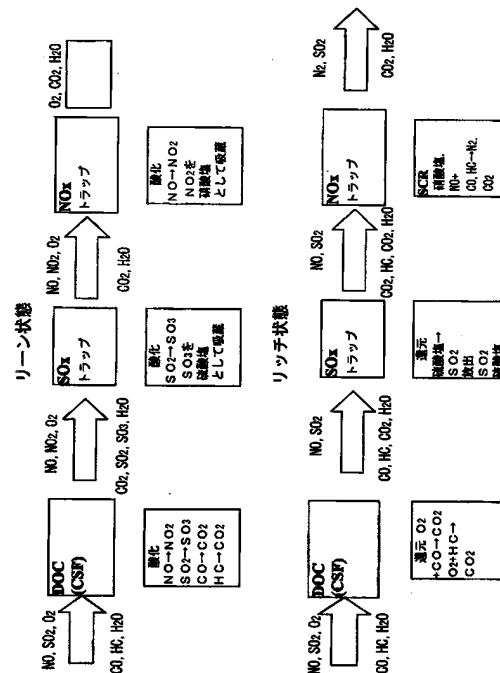
(54) 【発明の名称】 ディーゼル・エンジン及びリーンバーン・ガソリン・エンジン用のSOxトラップの触媒組成、  
その触媒組成の使用法、その触媒組成を有するディーゼル酸化触媒及び触媒付すフィルター

## (57) 【要約】

【課題】 リーン状態の下で金属硫酸塩としてSOxを吸着し、リッチ状態の下で、蓄積したSOxをSO<sub>2</sub>として放出する。

【解決手段】 Cu/A酸化物である一般構造を持ち、A酸化物がSiO<sub>2</sub>、Zr-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びそれらの混合物を表す、SOxのトラップに適した白金族金属を含有しない再生可能な触媒組成である。リーン状態の下でSOxを収集することが出来、そして別の動作モードにおいて昇温状態においてのみ再生される非可逆性SOxトラップについては、プラセオジミア、ジルコニアプラセオジミア及びマンガン-イットリウムとしてそれらの混合物を含有する系が、SOxの除去に有効な材料である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

Cuを含有するとともに、

SiO<sub>2</sub>、Zr-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

及びそれらの混合物のうち、少なくとも一つの酸化物を含み、

SO<sub>x</sub>トラップに適した、白金族金属を含有しない再生可能な触媒組成。

## 【請求項2】

リーン状態の下で200℃～500℃の温度範囲において、

硫酸金属としてSO<sub>x</sub>を吸着する、請求項1の触媒組成の使用方法。

## 【請求項3】

リッチ状態の下で250℃～450℃の温度範囲において、

硫酸金属を脱離する、請求項1の触媒組成の使用方法。

## 【請求項4】

プラセオジミア、ジルコニア-プラセオジミア、混合マンガン-イットリア及びそれらの混合物の少なくとも一つを含有し、

SO<sub>x</sub>トラップに適した、白金族金属を含有しない再生可能な触媒組成。

## 【請求項5】

リーン（酸化性）状態の下で200℃～500℃の温度範囲において、

硫酸金属としてSO<sub>x</sub>を吸着する請求項4の触媒組成の使用方法。

## 【請求項6】

リッチ（還元性）状態の下で600℃～650℃の温度範囲において、

硫酸金属を脱離する請求項4の触媒組成の使用方法。

## 【請求項7】

請求項1の触媒組成を有するディーゼル酸化触媒。

## 【請求項8】

請求項4の触媒組成を有するディーゼル酸化触媒。

## 【請求項9】

NO<sub>x</sub>トラップの上流に配設された請求項1の触媒組成よりも上流に配設されている請求項7のディーゼル酸化触媒。

## 【請求項10】

NO<sub>x</sub>トラップの上流に配設された請求項1の触媒組成よりも上流に配設されている請求項8のディーゼル酸化触媒。

## 【請求項11】

請求項1の触媒組成を有する触媒付すすフィルター。

## 【請求項12】

請求項4の触媒組成を有する触媒付すすフィルター。

## 【請求項13】

NO<sub>x</sub>トラップの上流に配設された請求項1の触媒組成よりも上流に配設されている請求項11の触媒付すすフィルター。

## 【請求項14】

NO<sub>x</sub>トラップの上流に配設された請求項1の触媒組成よりも上流に配設されている請求項12の触媒付すすフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、SO<sub>x</sub>のトラップに適した再生可能触媒組成及び、この触媒組成を有するディーゼル酸化触媒（diesel oxidation catalyst：DOC）又は触媒付すすフィルター（catalyzed soot filter：CSF）に関する。本発明は更に、リーン（酸化性）状態の下で硫酸金属としてSO<sub>x</sub>を吸着し、そしてリッチ（還元性）状態の下で、吸着した硫酸塩をSO<sub>2</sub>として脱離する、上記触媒組

10

20

30

40

50

成の使用方法に関する。SO<sub>x</sub>トラップとも呼ばれる上記組成は、特にNO<sub>x</sub>トラップ又はNO<sub>x</sub>還元触媒である後処理装置の硫黄被毒を防止するために構成され、そして上述のSO<sub>x</sub>トラップはNO<sub>x</sub>トラップの典型的な動作状態の下で機能する。

#### 【0002】

具体的には本発明は、基本的にディーゼル車両、リーンバーン車両そして天然ガス車両用の排出量の低減のための自動車用後処理システムに関する。本発明はまた、定置エンジンそして産業用発電プラントからのSO<sub>x</sub>の除去にも関する。

#### 【0003】

##### 【従来の技術】

硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)は、例えば貴金属、Ce-Zr酸化物などの自動車用触媒及びトラップの成分の性能に負の影響を与える(例えば、非特許文献1参照)。現在、より高い燃料効率を持つリーンバーン・ガソリン・エンジンとディーゼル・エンジンについて最も困難な課題の一つが、有毒なNO<sub>x</sub>成分の除去である。上記種類のエンジンに適した、NO<sub>x</sub>の窒素への選択還元触媒作用のための還元剤が不足している。現在の三元触媒は、リーン空燃比領域を持つ新たに開発されるエンジンの要件を満たすことが出来ない。この問題を解決する最も確実な方法が、酸化性(リーン)状態の下でNO<sub>x</sub>を吸蔵し、還元性(リッチ)状態の下でNO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に還元する能力を持つ、NO<sub>x</sub>トラップ(NO<sub>x</sub>吸蔵触媒)である。この種のシステムは、日本においてリーンバーン・エンジンに適用されている(例えば非特許文献2参照)。トヨタ自動車は、ディーゼル・エンジン用システムを含むNO<sub>x</sub>トラップの適用を2003年に開始すると発表した(例えば非特許文献3参照)。

#### 【0004】

NO<sub>x</sub>トラップの大きな欠点は、燃料及び潤滑油に含まれる硫黄に由来するSO<sub>x</sub>化合物に対する過敏性であり、それはNO<sub>x</sub>トラップの性能を徐々に低下させることになる。SO<sub>2</sub>は比較的弱く吸着するが、これはPt触媒上で容易にSO<sub>3</sub>へと酸化され得る。この化合物は、バリウム及び他のアルカリ又はアルカリ土類金属成分の少なくとも一方と反応して、安定硫酸塩を形成する(例えば非特許文献4参照)。いかなる硫酸金属も、対応する硝酸金属よりも熱力学的に安定であり、そして、より高い温度で分解する。それで、多くの取組みにも関わらず、耐硫黄性を持つNO<sub>x</sub>トラップを作り出す見込みは限られる。この問題は、ガソリン・エンジンと比較して、燃料中の硫黄レベルが高い故にディーゼル・エンジンについて特に大きい。それで、この技術は、例えば日本のような限られた市場においてのみ用いることが出来る。そこでは、ガソリン及びディーゼル燃料中の硫黄成分が非常に低い。しかし、NO<sub>x</sub>トラップの周期的な脱硫酸作用も要求される。周期的な脱硫酸化を行なう現在の手法は、リッチ状態の下で温度を600℃~650℃まで上昇させることである(例えば非特許文献5及び6を参照)。しかし、これは複雑で、燃料経済性の犠牲と特別な制御方法を必要とし、加えて、NO<sub>x</sub>トラップの穏やかな熱的不活性化につながる。

#### 【0005】

NO<sub>x</sub>トラップ又はDeNO<sub>x</sub>触媒の硫黄被毒を回避することの出来る解決策の一つが、NO<sub>x</sub>トラップの上流にSO<sub>x</sub>吸蔵材を配置することである(例えば特許文献1及び非特許文献7を参照)。

#### 【0006】

NO<sub>x</sub>トラップの動作状態に従い、SO<sub>x</sub>吸蔵材がNO<sub>x</sub>トラップの温度ウインドウ(通常300~450℃(例えば非特許文献8を参照))におけるリーン状態の下でSO<sub>2</sub>を収集し、NO<sub>x</sub>トラップ材に安全な状態の下で再生される、ことが可能であるべきである。リッチ(還元性)状態の下では、SO<sub>2</sub>脱離に好ましいリッチ偏移中の高温を考慮し、更にSO<sub>2</sub>放出の瞬間においてNO<sub>x</sub>トラップが吸着したNO<sub>x</sub>で一杯であり、それが、NO<sub>x</sub>トラップ上でのSO<sub>2</sub>吸着を防止するという点を考慮すると、SO<sub>2</sub>がNO<sub>x</sub>トラップの害になるとは考えられない(例えば、非特許文献9乃至11を参照)。

#### 【0007】

歴史的には、銅、鉄及びマンガンを含む系が、煙突などの産業廃棄ガスからの可逆性SO

10

20

30

40

50

x 除去に提案された最初の材料であった。初期の研究（例えば非特許文献 12 乃至 14 を参照）は、約 350～400℃における利用に最適な吸着－再生特性を酸化銅ベースの吸着材（担体上に 5% Cu であるのが典型的）が持つことを示した。

#### 【0008】

銅含有系は、複数のサイクルの過程において、水蒸気及び過熱への耐性を含む十分な安定性を示した。それらの系は、煙道ガスからの高温の SO<sub>x</sub> 除去に用いられており、基本的に Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、より最近には Cu-CeO<sub>2</sub> である（例えば、非特許文献 15 乃至 20 を参照）。

#### 【0009】

最近この目的のために、他の多くの材料が提案され、研究された。それに含まれるのは、Pt-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> と Pt-CeO<sub>2</sub>（例えば非特許文献 21 を参照）、MgAl<sub>2</sub>-xFe<sub>x</sub>O<sub>4</sub>（例えば非特許文献 22 を参照）、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（例えば非特許文献 23 を参照）、Co-Mg-Al の混合酸化物（例えば非特許文献 24 を参照）そして Cu-CeO<sub>2</sub>（例えば非特許文献 16 を参照）である。

#### 【0010】

SO<sub>2</sub> を SO<sub>3</sub> へ酸化する成分つまり Pt と、Ti, Zr, Sn, Fe, Ni, Ag 及び Zn の酸化物から選択される SO<sub>x</sub> 吸蔵成分、を含有する二機能系が、例えば特許文献 2 に記載されている。このような系は、酸化性状態の下での動作と、はるかに短期間の還元性状態での動作とからなる、二つの周期的工程で、動作する。

#### 【0011】

自動車用後処理装置への SO<sub>x</sub> トラップと SO<sub>x</sub> 吸蔵材の適用について言及されるようになったのは最近であり、それ程多くない。

#### 【0012】

エンゲルハート（Engelhardt）社は、Pt-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 及び Pt-CeO<sub>2</sub> の移動体への応用の可能性を述べている（非特許文献 21）。デグッサ（Degussa）社は、Pd-Ba 硫黄トラップの使用を試みたが、部分的な成功を収めたに過ぎない（非特許文献 25 を参照）。ASEG マニユアファクチャリング社は、種々の硫黄トラップを試験したが、組成については何も示していない（非特許文献 26 参照）。堺化学工業は、Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が SO<sub>x</sub> トラップ材料として有効と主張した（非特許文献 27 参照）。ゴールライン（Goal Line）社は、硫黄吸蔵材料とトラップについて発表しているが、Pt を含有するというものを除いて、その組成については何も示していない（非特許文献 28 乃至 31 を参照）。

#### 【0013】

特許文献 3 は、Pt を含有するのに加えて、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属から選択された SO<sub>x</sub> 吸着材に関する。これらの成分は、NO<sub>x</sub> トラップの温度限界より下で再生され得ず、それで、高温下での別の動作モードを必要とする。すなわち、これらの材料は、非可逆性 SO<sub>x</sub> トラップとしてのみ機能することが出来る。後述のように、リッチ状態の下での H<sub>2</sub>S の放出故に、Pt 含有吸着材で許容可能なものはない。

#### 【0014】

特許文献 4 は、銅、鉄、マンガン、ニッケル、カリウム、スズ、チタン、リチウムそしてチタニアから選択された少なくとも一つを含有する SO<sub>x</sub> 吸収材に言及する。加えて、Pt が SO<sub>x</sub> 吸着に用いられる。しかし、特許文献 4 は、そのような吸収体の性能について、いかなる例も示していない。担体は、アルミナから出来ている。この場合、アルミナで出来た担体上でリチウムを担持する吸着体が最も好ましいということが、明確にされている。

#### 【0015】

特許文献 5 は、SO<sub>x</sub> トラップ材料の再生が高温で行なわれるようにガソリン・エンジン用途に設計され、NO<sub>x</sub> トラップの被毒を防止するには構成されていない、非常に複雑な酸化物組成を開示している。それで、非可逆性トラップ材料に関するものとして出来る。その組成の何れも、アルカリ土類金属（Mg, Ca, Sr, Ba）又は

10

20

30

40

50

Znを含有する。上述のCuのみが、基本組成を改良することが出来る。加えて、少量の貴金属(Ru, Os, Pd, Pt等)を用いていた。

#### 【0016】

特許文献6は、Mg, Ca, Sr, Baのアルカリ土類金属酸化物を、セリウム、Pr及び原子番号が22から29の元素の酸化物の群と組合わせて、含有する、吸着体についてのものである。Ptは、全ての吸着体のために機能する。CuとPrは、何ら現実的な例なしに、他の元素、例えばPtとの組み合わせでのみ、言及されている。そのSO<sub>x</sub>除去のための再生温度は、高い。

#### 【0017】

従来技術のシステムは、基本的に定置システムと産業システムからのSO<sub>x</sub>の除去のために開発されたが、一方で車両そして特にNO<sub>x</sub>トラップ用の可逆性SO<sub>x</sub>吸蔵は、産業用途におけるSO<sub>x</sub>除去に比較して、SO<sub>x</sub>トラップの開発について新規で特別な要件と別の解決策を要求する。

#### 【0018】

SO<sub>x</sub>トラップの開発については、最初に、SO<sub>x</sub>トラップが図1に示すように動作するための基本的な要件を評価する必要がある。

#### 【0019】

SO<sub>x</sub>トラップの適用を成功させるためには、以下のことをしなければならない。

- ・リーン状態の下で広い温度範囲において吸蔵材の表面に硫酸塩としてSO<sub>x</sub>を蓄積するNO<sub>x</sub>トラップの上流においてSO<sub>x</sub>を完全に除去することにより、NO<sub>x</sub>トラップの被毒を防止する。
- ・脱硫温度をリッチ状態でのNO<sub>x</sub>トラップ動作限界温度まで下げる。
- ・脱硫の低温によるNO<sub>x</sub>トラップの熱的な不活性を排除する。
- ・より単純な制御管理につながるように、リッチ状態で脱硫とNO<sub>x</sub>還元を同期させる。
- ・脱硫工程の間の活性度低下なしに、連続的なモードで一定の活性度でNO<sub>x</sub>トラップが動作するのを可能とする。
- ・より高い硫黄レベルの燃料を使用する。
- ・硫酸化灰の形成を防止する。

#### 【0020】

以上に基づき、吸蔵材の候補として材料を評価するには、以下の主な基準が考慮されてきた。

- ・リーン状態の下で広い温度範囲(200~500℃)での高い吸着率とSO<sub>x</sub>吸着能力
- ・リーン状態の下で、蓄積された硫酸塩の600℃までの熱的安定性
- ・リーン状態の下で広い温度範囲でのSO<sub>x</sub>の完全な除去
- ・SO<sub>2</sub>のSO<sub>3</sub>への酸化の高い活性度が望ましい。SO<sub>2</sub>をSO<sub>3</sub>へ酸化することの出来る酸化触媒(DOC)又は触媒付すすフィルター(CSF)がSO<sub>x</sub>トラップの上流に組み込まれる場合には、そのような要件は必須ではない。
- ・リッチ状態の下でのSO<sub>2</sub>放出温度が出来るだけ低いこと。
- ・リッチ状態の下でのSO<sub>2</sub>放出温度の範囲が狭いこと。
- ・リッチ状態の下で、臭気閾値を越えるH<sub>2</sub>Sの漏れを防止するために、SO<sub>2</sub>のみを放出。
- ・低コストで便利な、調製方法、モノリスへの担持、そして良好な熱的安定性。

#### 【0021】

材料選択について、以下の考慮がなされてきた。酸性のSi, BそしてPの酸化物と、金属が高い原子価を持つWO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などの酸化物のあるものだけが、表面上で全く硫酸塩を形成しない一方、塩基性サイトを持つ他の酸化物は、その表面上に硫酸塩を形成する。それらの中で、アルカリ又はアルカリ土類金属を含む酸化物は、1000℃を越える極端な高温においてのみ硫酸塩を脱離することが出来、そして硫酸塩は還元性雰囲気の下でさえも、550~650℃若しくは更に高い温度においてのみ放出される傾向がある。そのような酸化物は、再生可能SO<sub>x</sub>トラップとして用いるのが不可

10

20

30

40

50

能なものとなる。別の観点から見ると、弱い塩基性吸着サイトを持つ酸化物は、 $\text{SO}_x$ 化合物に対する良好な親和力を持たない。この観点からは、適正な塩基性サイトを含有する酸化物が、 $\text{SO}_x$ トラップのための材料として最も有望に見える。シリカは硫酸塩を形成しないものの、シリカの高表面積を考慮すると、シリカを担体として用いることが出来、シリカは $\text{SO}_x$ 脱離の温度を低下させる可能性がある。より活性な $\text{SO}_x$ 捕集材の担体としての使用についての上記と同じ考察を、比較的弱い塩基性を持つアルミナとチタニアにすることが出来る。遷移金属酸化物は、低表面積を持ち、吸着用途に担体上に担持されるべきである。それで、 $\text{SO}_x$ トラップの候補として評価するために、異なる塩基性を持つ二元系及び三元系を含む広範囲な酸化物の $\text{SO}_x$ 吸着-放出特性を研究することにした。加えて、 $\text{SO}_2$ を $\text{SO}_3$ へ酸化するのに最も有効で（非特許文献32を参照）、水素中の $\text{SO}_x$ 種を還元する最も有効な（非特許文献33を参照）触媒として知られるPtの作用を、トラップ材料としての性能の観点から研究した。活性SCR触媒として知られるゼオライト含有のCo及びFeも試験された。

10

【0022】

【特許文献1】

独国特許発明第19753573号明細書

【特許文献2】

特開平11-169708号公報

【特許文献3】

米国特許第5472673号明細書

20

【特許文献4】

米国特許第5473890号明細書

【特許文献5】

米国特許第5687565号明細書

【特許文献6】

米国特許第5792436号明細書

【非特許文献1】

トルー (Truex), 「SAEテクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1999年, 1999-01-1543号

30

【非特許文献2】

ヤマザキ他, 「応用触媒学B (Applied Catalysis B)」, (オランダ), 2001年, 30巻, p. 456-468

【非特許文献3】

ブロージ (Broge), 「国際自動車技術 (Automotive Engineering International)」, (米国), 2000年10月, p. 119

【非特許文献4】

ホジャティ (Hodjati), 「応用触媒学B (Applied Catalysis B)」, (オランダ), 1998年, 19巻, p. 209-219

【非特許文献5】

40

ゲーベル (Gobel) 他, VDA技術会議 (VDA Technical Congress), (ドイツ), 1999年, p. 319-332

【非特許文献6】

エルクフェルド (Erkfeld) 他, 「SAEテクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1999年, 1999-01-3504号

【非特許文献7】

ナカツジ他, 「ケミストリー・レターズ (Chemistry Letters)」, 日本化学会, 1998年, 10巻, p. 1029

【非特許文献8】

50

ヘプバーン (Hepburn) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1996 年, 962051 号

【非特許文献 9】

ディアース (Dearth) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1998 年, 982592 号, p. 9

【非特許文献 10】

エングストーム (Engstorm) 他, 「応用触媒学 B (Applied Catalysis B)」, (オランダ), 1999 年, 22 巻, p. 241-248

10

【非特許文献 11】

ドウ (Dou) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 2000 年, 2000-01-1205 号

【非特許文献 12】

フォーゲル (Vogel) 他, 「環境科学と技術 (Environmental Science & Technology)」, (米国), 1974 年, 8 巻, 5 号, p. 432-436

【非特許文献 13】

チョー (Cho) 他, 「化学工学誌 (Journal of Chemical Engineering of Japan)」, 化学工学会, 1983 年, 16 巻, 2 号, p. 127-131

20

【非特許文献 14】

バンサント (Vansant), デウオルフス (Dewolfs) 編, 「ガス分離技術 (Gas Separation Technology)」, (オランダ), エルゼビア (Elsevier), (1991 年), p. 539-548

【非特許文献 15】

ヨー (Yoo) 他, 「産業技術化学研究 (Industrial and Engineering Chemistry Research)」, (米国), 1994 年, 33 巻, 7 号, p. 1786

30

【非特許文献 16】

アキュトル (Akyurtlu) 他, 「化学工業化学 (Chemical Engineering Science)」, (オランダ), 1999 年, 54 巻, 15-16 号, p. 2191-2197

【非特許文献 17】

ペンライン (Pennline), 「燃料とエネルギー抄録誌 (Fuel and Energy Abstracts)」, (英国), 1997 年, 38 巻, 3 号, p. 187

【非特許文献 18】

センチ (Centi) 他, 「化学工業と鉱物処理における進展 (Developments in Chemical Engineering & Mineral Processing)」, (豪州), 2000 年, 8 巻, 5-6 号, p. 441

40

【非特許文献 19】

ワン (Wang), 「産業技術化学研究 (Industrial and Engineering Chemistry Research)」, (米国), 1998 年, 37 巻, 12 号, p. 4675

【非特許文献 20】

ジオン (Jeong), 「産業技術化学研究 (Industrial and Engineering Chemistry Research)」, (米国), 2000 年, 39 巻, 6 号, p. 1911

【非特許文献 21】

50



アレン (Allen) 他, 「再利用可能な SOx トラップ: 再生のための材料及び方法 (Reusable SOx traps: Materials and methods for regeneration)」, 米国化学技術者協会 (American Institute of Chemical Engineers: AIChE) ミーティング, (米国) フロリダ州マイアミ, 1998 年 11 月 15-20 日, 4-3 項, p. 84-85

【非特許文献 22】

ワン (Wang) 他, 「分子触媒学誌 A (Journal of Molecular Catalysis A)」, (オランダ), 1999 年, 139 巻, p. 31-41

【非特許文献 23】

ワキフ (Waqif) 他, 「応用触媒学 (Applied Catalysis)」, (オランダ), 1991 年, 71 巻, p. 319-331

【非特許文献 24】

パロマレス (Palomares) 他, 「応用触媒学 B (Applied Catalysis B)」, (オランダ), 1999 年, 20 巻, p. 257-266

【非特許文献 25】

「自動車技術 (Automotive Engineering)」, (米国) 1997 年 2 月, p. 133

【非特許文献 26】

ベイレイ (Bailey) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 2000 年, 2000-01-1205 号

【非特許文献 27】

ナカツジ 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1998 年, 980932 号

【非特許文献 28】

パークス (Parks) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 2000 年, 2000-01-1012 号

【非特許文献 29】

パークス (Parks) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 2000 年, 2000-01-1932 号

【非特許文献 30】

パークス (Parks) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1999 年, 1999-01-2890 号

【非特許文献 31】

パークス (Parks) 他, 「SAE テクニカル・ペーパー・シリーズ (SAE Technical Paper Series)」, (米国), 1999 年, 1999-01-3557 号

【非特許文献 32】

モーサー (Moser) 編, 「最新触媒とナノ構造材料-現代合成方法 (Advanced Catalysts and Nanostructured Materials - Modern Synthetic Methods)」, (米国), アカデミック・プレス (Academic Press), 1996 年, p. 91-115

【非特許文献 33】

ベイジン (Bazin) 他, 「応用触媒学 B (Applied Catalysis B)」, (オランダ), 1997 年, 13 巻, p. 265-274

【0023】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ディーゼルとリーンバーン・ガソリン自動車用途の再生可能 $\text{SO}_x$ トラップを開発するものである。そのような $\text{SO}_x$ トラップは、自動車用触媒、特に $\text{NO}_x$ トラップの上流に配置されて、それらの硫黄被毒を防止するように構成されることになる。 $\text{SO}_x$ トラップは、リーン状態の下、広い温度範囲で、それらの表面に硫黄化合物を取り出し、そして蓄積して硫黄被毒を防止し、一方で、短期間のリッチ（還元性）状態の下で可能な限り低温において $\text{SO}_2$ として硫黄化合物を容易に放出すべきである。 $\text{NO}_x$ トラップの貴金属成分は、リッチ状態の下で $\text{SO}_2$ を酸化することが出来ず、そして硫酸金属として硫黄を蓄積することも出来ないが、 $\text{SO}_2$ は特に高温において弱く吸着されて、リッチ状態の下で容易に離れる。高レベル硫黄含有燃料を用いて、自動車用触媒と $\text{NO}_x$ トラップとが比較的低温で連続したモードで動作するのを実現すべきである。トラップは、リッチ状態の下で脱硫と $\text{NO}_x$ 還元とを同期させるのを可能とすべきである。

10

## 【0024】

## 【課題を解決するための手段】

この考えを進めるのに、 $\text{SO}_x$ トラップ材料の有望な候補として種々の材料が試験されてきた。それらの間で、銅含有材料、特に $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu}/\text{ZrSiO}_2$ 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cu}/\text{In}_2\text{O}_3$ が、可逆性 $\text{SO}_x$ トラップ材料の基礎的要件を満たすことが判った。これらの材料は、リーン状態の下で広い温度範囲（ $200\sim500^\circ\text{C}$ ）で硫酸塩としての $\text{SO}_x$ 吸着の容量が大きくかつ吸着率も良く、一方、低温（ $250\sim450^\circ\text{C}$ ）で蓄積した硫酸塩を $\text{SO}_2$ として放出するが、脱硫の間に硫酸塩を完全に除去することの出来る温度範囲は狭い。

20

## 【0025】

リーン状態の下で $\text{SO}_x$ を収集することが出来、別個の動作モードにおける高温においてのみ再生され得る、非可逆性 $\text{SO}_x$ トラップについては、プラセオジミア、ジルコニアープラセオジミア及び混合 $\text{Mn}$ -イットリアが、適切な材料であることが判った。

## 【0026】

そのような $\text{SO}_x$ トラップは、有効性の高い $\text{SO}_x$ 除去を行なうために、 $\text{NO}_x$ トラップの上流で、好ましくはディーゼル酸化触媒（DOC）又は触媒付すすフィルター（CSF）の下流に組み込むことが考えられる。 $\text{SO}_x$ トラップの他の可能な配置には、DOC及びCSFの少なくとも一方を $\text{SO}_x$ トラップ材料に含浸することが含まれ、若しくは $\text{SO}_x$ トラップ材料を $\text{NO}_x$ トラップ材料と一緒にCSFに適用することも出来る。

30

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

本発明の第1実施形態は、 $\text{Cu}/\text{A}$ 酸化物である一般構造を持ち、A酸化物が $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Zr}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{In}_2\text{O}_3$ 及びそれらの混合物を表す、 $\text{SO}_x$ トラップに適した白金族金属非含有再生可能触媒組成である。

## 【0028】

上記触媒を、具体的には、リーン（酸化性）状態の下で $200^\circ\text{C}\sim500^\circ\text{C}$ の温度範囲で硫酸金属として $\text{SO}_x$ を吸着するのに、用いることが出来る。触媒表面からの上記硫酸金属の放出を、リッチ（還元性）状態の下での $250^\circ\text{C}\sim450^\circ\text{C}$ の範囲の中の温度におけるものとしても良い。

40

## 【0029】

本発明の第2実施形態は、プラセオジミア、ジルコニアープラセオジミア及びマンガンイットリアそしてそれらの混合物を含有する $\text{SO}_x$ トラップに適した白金族金属非含有再生可能触媒組成である。

## 【0030】

上記触媒組成は具体的には、リーン（酸化性）状態の下で $200^\circ\text{C}\sim500^\circ\text{C}$ の温度範囲で硫酸金属として $\text{SO}_x$ を吸着するのに、用いられ得る。触媒表面からの上記硫酸金属の脱離を、リッチ（還元性）状態の下での $600^\circ\text{C}\sim650^\circ\text{C}$ の範囲の中の温度におけるも

50

のとしても良い。

【0031】

上述の触媒組成は、ディーゼル酸化触媒(DOC)又は触媒付すすフィルター(CSF)の一部として適用しても良い。一般的に、上記触媒組成の基体は、NO<sub>x</sub>トラップの上流、具体的にはDOC又はCSFの下流に、配置されるべきである。

【0032】

【実施例】

〔材料〕

購入後800℃で2時間焼成されたAldrich(登録商標)の市販シリカ・ゲル(コラム・クロマトグラフィで70~230メッシュ、60オングストロームの細孔径のシリカ・ゲル)が、全ての実験で用いられた。

10

【0033】

SiO<sub>2</sub>に担持された吸着材は、対応する硝酸金属(Aldrich(登録商標)及びAlfa(登録商標)Aesarにより供給される)でシリカ・ゲルを含浸してから620℃で2時間乾燥及び焼成させることにより、調製された。

【0034】

Zr-SiO<sub>2</sub>担体は、クエン酸ジルコニウムとアンモニアの複合体(Aldrich(登録商標))でSiO<sub>2</sub>を含浸し、続いて、800℃で2時間、乾燥及び焼成して、ZrO<sub>2</sub>の10

wt%のジルコニウムとすることにより、調製された。

20

【0035】

Zr-SiO<sub>2</sub>に担持された吸着材は、SiO<sub>2</sub>に担持された吸着材と同じ手順で調製された。

【0036】

Zr-SiO<sub>2</sub>上のPtは、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>とクエン酸を含有する水溶液で担体を含浸し、続いて、600℃で2時間乾燥そして焼成することにより、調製された。白金担持量は、1wt%の一定量に維持された。

【0037】

シリカ上に調製される全ての材料について、元の70~230のメッシュ・サイズの試料が、TG実験とTPR-MSラン(run)に用いられた。

30

【0038】

セルロース材料としてWhatman(登録商標)542フィルター・ペーパーを用いて、セルロース・テンプレートイング(templateing)法により、ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、及びCeZr 1:1(モル比), CePr 1:1, ZrPr 1:1、そして、セリア、ジルコニア、インディア、マグネシア、亜鉛、イットリア、酸化銅及びマンガン-イットリアを含むCuとAg含有の二元系の二元酸化物が調製された。この処理の詳細は、例えば、米国特許第6139814号に記載されている。要約すると、セルロース材料は、前駆体である硝酸塩の0.1-0.2M水溶液(ジルコニアの場合はジルコニウム・ジニトレート・オキシサイド)で含浸し、続いて、一晚室温で乾燥させ、セルロース材料を800℃で2時間、燃焼させた。

40

【0039】

Pt担持のZr, Ce及びPr一元及び二元酸化物は、Pt-(Zr-SiO<sub>2</sub>)系のための上述のものと同じ方法により調製された。Pt担持量は、Pt-CeZr及びPt-CePr(2wt%Pt)を除き試験された全ての系について1wt%であった。

【0040】

全ての試料は、TGA実験に用いられた。

【0041】

アルミナ-チタニア混合担体、アルミナ及びチタニアは、金属アルコキシドの沸騰水よりも多くて急速な加水分解と、それに続く乾燥及び焼成とを含む改良ゾルーゲル法(米国特

50

許 5 9 2 2 2 9 4 号参照) により、調製された。

試料は、600℃と800℃で焼成された。

【0042】

Al-Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び TiO<sub>2</sub> 上の 1 wt % Pt の試料が、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液で担体を含浸し、続いて 400℃で3時間、5% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 中で焼成及び Pt 還元を行なうことにより、対応する Al-Ti 試料から調製された。

【0043】

Ti-Al (8:1) 試料は、金属アルコキシドのアルコール溶液でのフィルター・ペーパーの含浸と、それに続く 600℃又は 800℃での乾燥及び焼成を用いる改良ゾルゲル法により、調製された。そのようにして得られた担体は、硝酸銅の溶液で含浸された。

【0044】

Cu/アルミナ試料は、市販の γ アルミナ (Brockmann acidic S=155 m<sup>2</sup>/g) を硝酸銅で含浸し、続いて 600℃で乾燥・焼成することにより、調製された。

【0045】

FeZSM5-30 試料は、80 wt % の HZSM-5 (SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30 (モル)) (Zeolyst Co.) 及び 20 wt % のバインダー (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゾル) から、調製された。その材料は、Fe とイオン交換され、原子比 Fe/Al = 1.0 とされた。計算された Fe 成分は、試料の 0.78 mmol Fe/g であった。35~60 メッシュ・サイズの粒子が、TG 実験で用いられた。

【0046】

FeZSM5-50, CuZSM5 及び CuMgZSM5 のゼオライト試料についての処理は、例えば [クシェロフ (Kuchеров) 他, 触媒学誌 (Journal of Catalysis)], (米国), アカデミック・プレス (Academic Press), 1999 年, 186 巻, p. 334-344] に記載されている。鉄又は銅の濃度は、ZSM-5 型ゼオライト (SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50) 中 0.5 wt % であった。ゼオライト試料はペレットへ圧縮され、540℃で2時間焼成され、続いて粉碎され、ふるいにかけてられた。CuMgZSM5 は、Cu 濃度が 0.5 wt %、Mg 濃度が 0.7 wt % であった。

【0047】

0.5 mm 未満の粒子を持つ CuZSM5 を除いて、100/120 メッシュ・サイズの粒子が TG 試験で用いられた。

【0048】

試料の BET 表面積は表 2 及び 3 に示されている。

【0049】

TG 計測には、20-60 mg の担持量の試料が典型的なものとして用いられた。

【0050】

[方法]

—表面積と他孔率—

試料の組織特性が Micromeritics ASAP 2400 装置を用いて、-196℃において窒素吸着-脱離により、調査された。

試料は、計測に先立ち 350℃で2時間ガス抜きされた。

【0051】

—XRD 解析—

試験材料の XRD 計測が、ゼロ・バックグラウンド水晶試料ホルダーの 1 mm の深さのキャピティに詰められた粉末状試料への Cu Kα 線と共に Scintag (登録商標) X1 回析計を用いて、実行された。

【0052】

—熱重量分析 (thermogravimetric: TG) 実験—

10

20

30

40

50

フロー・モード (flow mode) で動作する Cahn (登録商標) 2000 微量天秤ベースの設備を用いて、実験が行なわれた。ヘリウム UHP (100 sccm) が微量天秤の小室をパージするのに用いられた。

【0053】

気体混合物の調製には、通常のフロー装置が用いられた。

全ての気体は、超高純度又は校正保証された混合物からのものであった。窒素と酸素は更に、モレキュラー・シーブ (molecular sieve) の標準コラム (column) を用いて精製された。流量を維持するために、Matheson (登録商標) MF コントローラーが用いられた。

【0054】

チューブ・イン・チューブ (tube-in-tube) 及び側方入口／出口 (side inlet/outlet) 構成の水晶反応容器が、水晶懸架と試料用天秤皿とを用いて行われた実験で使用された。反応気体 (窒素、 $\text{SO}_2$ 、水素-アルゴン混合気) は側方入口 (side inlet) を通って反応容器に入り、チューブ・イン・チューブ区画を通り抜けることにより加熱され、そして上流に進んで試料を通り抜けた。その試料の位置よりはるかに上で、反応気体がパージ用ヘリウムと遭遇し、両気体は側方出口 (side outlet) を通り反応容器から出た。熱電対は反応容器内の特別な水晶管に取り付けられ、試料天秤皿に出来るだけ近付けて配置された。

この温度を、「試料温度」とした。

【0055】

800 ppm の  $\text{SO}_2$ 、10% の  $\text{O}_2$ 、そして残部窒素の組成の標準硫酸化ガスが用いられた。50~150 sccm の流量が用いられた。流量 50~150 sccm の窒素 UHP が、形成された  $\text{SO}_x$  の等温脱着 (パージ) 又は TPD (50 sccm のみ) の間に、用いられた。窒素中で 1000 ppm の  $\text{SO}_2$  が保証された混合気が、反応ガスの  $\text{SO}_2$  供給源として用いられた。シリンダーからの Ar 混合気中の 10% の  $\text{H}_2$  が、流速 50 sccm の流速でリッチ (還元性) 実験のために用いられた。

【0056】

試験は、以下の処理を含んでいた。

1. 流速 55 sccm、10% の  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$  中での前処理；室温から 200℃ までの試料の急速加熱；そして 200℃ から 700℃ までの温度プログラムされた加熱 (10℃/分)；700℃ での 10 分間の保持；500℃ までの冷却。

2. 窒素中 (標準的な  $\text{SO}_x$  混合ガス) に 800 ppm の  $\text{SO}_2$  と、10% vol. の  $\text{O}_2$  とを含有するガスを 50 sccm の流速で用いる 500℃ での 1 時間の  $\text{SO}_x$  煙路試験。

3. 500℃ での  $\text{SO}_x$  等温脱着試験が、硫酸化の後、50 sccm の窒素流中で 0.5 時間実行された。

4. 加熱速度 5℃/分での 500~700℃ の温度帯での TPD ( $\text{SO}_x$  熱安定性試験)。

5. 加熱速度 5℃/分と、そして還元剤として Ar (50 ccm) 中の 10% vol. の  $\text{H}_2$  とを用いた 200~700℃ の温度帯での TPR ( $\text{SO}_x$  及び添加種の還元性試験)。

6. 標準の  $\text{SO}_x$  混合気を用い、以下のものが続く、200℃ で 1 時間の  $\text{SO}_x$  煙路試験。

7. 200℃ から 615℃ までの温度プログラムされた加熱 (1℃/分)、615℃ で 30 分間保持、そして 150~200℃ まで冷却する、温度プログラムされた硫酸化 (TPS) 試験 (すべて標準の  $\text{SO}_x$  混合気)。

TG データは、Rustrak (登録商標) Ranger II Data Logger を用いて収集された。

【0057】

—硫酸化試料の TPR-MS 計測—

10

20

30

40

50

試料は、標準硫酸化ガスを用いて、500℃で一晩、硫酸化された。材料の還元は、熱伝導性検出器 (thermal conductivity detector: TCD) を用いる Altamira Instruments の AMI-1 システムで実行される温度プログラムされた還元性 (temperature-programmed reduction: TPR) 計測により、調査された。試料の標準的な前処理は、確実に完全に酸化するために 25 cc/分の流速で流れるヘリウム中の 10% 酸素の混合気内で 1 時間 500℃での粉末試料 (典型的には 50 mg ただしある種の試料は 15 mg しか利用可能でなかった) の加熱を含んでいた。試料は、同じガス流の中で 30℃まで冷却された。冷却された試料はそして、還元混合気の導入に先立ち、Ar でパージされる。還元ガス (He 中 9.4% H<sub>2</sub>) に 25 cc/分で切替えた後、試料の温度を 30℃から 900℃まで 15℃/分の速度で上昇させ、AMI-1 から、電子増倍部 (electron multiplier: EM) を持つ Leybold (登録商標) Inficon Inc. の Traspector-CIS2 System 質量分析計 (mass spectrometer: MS) への排気をサンプリングすることにより、TPR 実験がなされた。

10

【0058】

[結果]

—担体 (非遷移金属の酸化物)—

多くの一元及び二元酸化物の SO<sub>x</sub> 関連特性が、表 1 に示されている。酸化物は、(「モロオカ, 「今日の触媒学 (Catalysis Today)」, (オランダ), 1999 年, 45 巻, p. 3-12」に従い) それらの塩基性の大きいに並べられている。材料の塩基性の増大と共に SO<sub>2</sub> の捕集能力が増大する明らかな傾向がある。

20

【0059】

表 1 には、種々の酸化物の SO<sub>x</sub> トラップ特性の塩基性における従属性を示す。塩基性は下に行く程大きい傾向を持つ。

【0060】

【表 1】

酸化物	200℃における SO <sub>x</sub> 蓄積量, mg/g	500℃における SO <sub>x</sub> 蓄積量, mg/g	500℃における SO <sub>x</sub> 蓄積量, mg/m <sup>2</sup>	50%高温脱着温度, °C	50%還元温度, °C
SiO <sub>2</sub>	-	2.5	0.006	670	490
Zr-SiO <sub>2</sub>	0.32	1.0	0.0025	635	470
TiO <sub>2</sub>	2.3	3.0	0.12	>615	555
ZrO <sub>2</sub>	6.3	8.8	0.14	>700	555
Al-Ti 1:8	2.4	2.2	0.047	683	500
Al-Ti 1:3	3.6	2.2	0.032	763	515
Al-Ti 1:1	5.0	1.7	0.018	791	540
Al-Ti 3:1	4.6	2.3	0.018	782	515
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	9.5	0.066	>800	580
CeZr 1:1	12	36	0.28	675	550
ZrPr 1:1	24	31	0.34	>>700	660
CeO <sub>2</sub>	3.1	30	0.28	695	590
CePr 1:1	3.6	39	0.42	>>700	675
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	48	0.43	>700	605
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	15	60	1.54	>700	675

## 【0061】

最も塩基性の強い酸化物（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より下側）が、SO<sub>2</sub>除去に非常に有効である。それらのいくつか（ZrPr及びPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>）は、200℃と500℃の両方において、有効である。塩基性の弱い酸化物（SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は、低いSO<sub>x</sub>容量（重量あたり、及び単位面積あたり）を示した。200℃において、ZrPr及びPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>だけが、他の材料よりも大幅に高いSO<sub>x</sub>容量を持っている。実際の用途においては、材料の重量あたりの吸着容量がより重要である。この点に関し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeZr, ZrPr, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化物そして特にPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>が、SO<sub>x</sub>除去に最も有効である。二元酸化物（CeZr, ZrPr）について得られた解析結果は、ジルコニウムの追加が、200℃におけるSO<sub>x</sub>の除去量を高める、ことを示す。CeZr混合酸化物について、二元酸化物のSO<sub>x</sub>容量は、個別の酸化物（CeO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>）のそれよりも高い。

## 【0062】

調べた全ての酸化物上の硫酸塩の熱的安定性は十分に高く、615℃より低い温度で分解されるものは無かった。硫酸塩の還元性は、[パイプルー（Pieplu）他、「触媒批評：科学と工学（Catalysis Reviews: Science and Engineering）」,（米国）, 1998年, 40巻, 4号, p. 409-458]にある文献データと基本的に一致している。硫酸塩の還元の温度は、対応する酸化物の塩基性の増大と共に増大する。適度な還元性を持つ酸化物上に形成される硫酸塩は、470℃（Zr-SiO<sub>2</sub>）～550℃（ジルコニア、チタニア）で、還元そして放出され得る。より還元性の高い酸化物上に蓄積した硫酸塩は、550℃～670℃においてのみ再生され得る。この温度は、自動車用途には高過ぎる。例えばLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOである、より還元性の高い酸化物は、還元によるSO<sub>x</sub>放出の温度が更に高い。

## 【0063】

10

20

30

40

50

可逆性  $\text{SO}_x$  トラップの適した材料が無いのは明らかである。希土類金属系酸化物は  $\text{SO}_x$  の還元放出の温度が高過ぎる一方、還元性の低い酸化物は排気から  $\text{SO}_x$  を捕捉することが出来ない。

【0064】

〔Pt 含有吸着材〕

Pt 含有材料の主な特性が、表 2 にまとめられている。

【0065】

原則として、Pt の追加は、特に  $200^\circ\text{C}$  において、 $\text{SO}_x$  容量の増大につながり、Pt は  $\text{SO}_2$  の  $\text{SO}_3$  への酸化に有効な触媒であり、従って、材料上での硫酸塩の形成を促進する。この観点から、 $200^\circ\text{C}$  における吸着能力は原則として、 $500^\circ\text{C}$  におけるよりも低く、そして真の吸着能力よりも材料の酸化能力の方へ反映し、一方、調べられた材料の殆どが  $500^\circ\text{C}$  において  $\text{SO}_2$  酸化に有効である。原則として、白金の添加は、硫酸化ライトオフ温度 (sulfation light-off temperature: SLO<sub>T</sub>) を低下する。LO<sub>T</sub> 低下は、 $200^\circ\text{C}$  でそれ自体、非常に活性な  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  と、 $\text{Cu}-(\text{Zr}-\text{SiO}_2)$  とにおいてのみ、観察されなかった。他の系については、 $30\sim 285^\circ\text{C}$  からより低い温度への移行が観察された。Pt 含有系での  $\text{SO}_x$  の還元放出はまた、通常、低温へ移行される。Pt は、硫酸塩の還元と材料表面からのそれらの除去とを、促進する。このような観点から、Pt 含有系は、 $\text{SO}_x$  トラップとして非常に魅力的に見えるが、TPR-M<sub>S</sub> の実行による還元再生生成物の質量スペクトル解析は、主要生成物としての  $\text{H}_2\text{S}$  を示した。最も活性な Pt 含有材料である Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> については、 $\text{H}_2\text{S}$  が唯一の生成物であった (図 2 を参照)。Pt は、蓄積された硫酸塩の  $\text{H}_2\text{S}$  への深還元を推進する。一例として、CeZr (1:1) 混合酸化物において  $\text{H}_2\text{S}$  の割合は 21% であったが、Pt の添加は  $\text{H}_2\text{S}$  への 100% の選択性につながった。

【0066】

最良の Pt/CeO<sub>2</sub> について、 $\text{H}_2\text{S}$  の割合は 35% であった。自動車用途には、 $\text{H}_2\text{S}$  形成は許容されず、Pt 含有系の  $\text{SO}_x$  トラップ材料としての適用は、問題に直面している。それで、より良い選択肢は、リーン状態の下で  $\text{SO}_2$  を  $\text{SO}_3$  へ酸化触媒反応させるために Pt を  $\text{SO}_x$  トラップ上流のディーゼル酸化触媒組成中で使用することであるが、非白金系トラップ材料が硫酸塩として  $\text{SO}_3$  を捕集することになる。この観点から、例えば Pt/TiO<sub>2</sub> である  $\text{SO}_x$  容量の低いディーゼル酸化触媒 (DOC) 用担体を使用するのが、より良い (表 2 を参照)。

【0067】

繰り返すと、Pt 含有材料はまた、 $\text{SO}_x$  トラップには適していない。

【0068】

表 2 は、種々の Pt 含有酸化物の  $\text{SO}_x$  トラップ特性を示す。(NA: データ取得できず)

【0069】

【表 2】



試料	S(BET),  m2/g	SO <sub>x</sub> 蓄 積 量, 脱着率		500°C N <sub>2</sub> 0.5h, %	N <sub>2</sub> 中での下記脱着率の温度			H <sub>2</sub> /Ar 中での下記脱着率の温度			硫酸化	
		mg/g			1時間の 硫酸化後	10%	50%	90%	10%	50%	90%	ライトオフ 温度
		200°C	500°C									
(SLOT), °C												
Cu-PtZrSiO <sub>2</sub>	373	1.75	22	22.5	540	610	690	215	245	340	375	
Pt-TiO <sub>2</sub> 600°C	26	15.6	15.9	NA	572	718	NA	277	356	499		
Pt-Al:Ti 1:3 800°C	69	12.6	19.4	17.3	552	645	767	284	361	605	270	
Pt-Al:Ti 1:8 800°C	47	25	16.2	18.6	553	642	764	278	364	540	200	
Fe-PtZrSiO <sub>2</sub>	389	5	13.3	13.6	550	655	>700	315	365	NA	220	
Pt-Al:Ti 1:1 800°C	92	31.5	27.3	11.8	563	667	793	299	378	565	230	
Pt-Al:Ti 3:1 800°C	129	41	32.8	11.6	548	655	>800	328	414	551	225	
Pt-CeO <sub>2</sub>	106	14.3	30	1.4	635	690	>700	380	455	520	200	
Pt-ZrO <sub>2</sub>	63	13.2	18	6.6	590	>700	>>700	325	462	595	200	
Pt-CeZr 1:1	91	51	71	4.6	580	670	>700	405	483	530	200	
Pt-CePr 1:1	93	1.25	79	0	>700	>>700	>>>700	425	490	546	390	
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800°C	144	22.7	38.2	3.9	607	764	>800	432	500	674	380	
Mn-PtZrSiO <sub>2</sub>	402	9.3	34	3.1	627	>700	>>700	370	517	587	200	
Pt-Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	39	19.6	59	NA	>700	>>700	>>>700	NA	615	NA	500	
Pt-Cordierite	0.5	0.36	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
Pt-TiO <sub>2</sub> 800°C	1	0.19	2.2	0	596	690	798	NA	NA	NA	280	

## 【0070】

## [遷移金属酸化物]

遷移金属 (Cu, Zn, Cr, Mn, Co, Ni, Fe) 酸化物及び Ag の吸着容量はかなり低く、最良の試料である CuO においては、低表面積故に 500°C で 1 mg/g を越えなかった。明らかに、遷移金属酸化物の担持はより好ましいことになる。調べられた酸化物の中で、酸化銅及び銀においてのみ、還元性状態の下での SO<sub>x</sub> 放出温度が低かった。つまり、50% 放出温度が CuO について 410°C であり、Ag について 420°C であり、一方酸化鉄については 500°C であった。調べた他の遷移金属酸化物については、50% 放出温度が高過ぎる、つまり 550°C を超えて、565~610°C であった。これらの結果に基づき、また、TPR-MS が硫酸化 CuO の還元の下で SO<sub>2</sub> のみの形成を示したという点を考慮して、本件発明者は基本的に Cu 含有系に着目した。

## 【0071】

## [Pt 非担持材料及び担体]

担持される遷移金属を含む酸化物系の最も重要な特性が、表 3 に示されている。そこには、低 SO<sub>x</sub> 容量の材料は含まれていない。

## 【0072】

吸蔵材料候補の中で、銅含有材料、特に Cu-SiO<sub>2</sub> と Cu-Zr-SiO<sub>2</sub> が最良の特性を示した。他の調査した系の中には、満足できる特性を持つ材料は無かった。Fe 及び Ag 含有系は、吸着容量が低く、そして特に Fe については還元性状態の下で H<sub>2</sub>S 放出割合が高かった。ゼオライト上に担持された遷移金属は、200°C である低温において

、放出特性及び吸着特性が良好であったが、吸着容量は低かった。加えて、これらの系は、動作状態によって不安定であり、非可逆的不活性であった。Mn, Co, Pr 含有系は、200℃においてさえも良好なSO<sub>x</sub>除去特性と高吸着容量を持ったが、過剰に安定な硫酸塩を形成した。しかしながら、これらの系は、後述の様に、非可逆性SO<sub>x</sub>トラップに利用され得る。Ti及びZr酸化物は、低い吸着容量と高いH<sub>2</sub>Sの割合であったが、Y及びCe酸化物は収集された硫酸塩の再生のために高い温度を必要とした。

【0073】

表3は、非Pt含有材料のSO<sub>x</sub>トラップ特性を示す。(NA：データ取得できず)

【0074】

【表3】

試料	S(BET), m <sup>2</sup> /g	SO <sub>x</sub> 蓄積量, 脱着量		N <sub>2</sub> 中での下記脱着率の温	H <sub>2</sub> /Ar 中での下記脱着率の温度			硫酸化			ライトオフ 温度
		200°C	500°C		10%	50%	90%	10%	50%	90%	
Cu <sub>0.03</sub> -ZrSiO <sub>2</sub> (0.97)	374	1.7	13.5	14.8	545	620	700	235	265	330	370
Cu <sub>0.03</sub> -SiO <sub>2</sub> (0.97)	444	0.8	12	11.9	550	615	685	241	267	314	380
Cu <sub>0.25</sub> -ZrSiO <sub>2</sub> (0.75)	294	3.3	104	NA	563	645	>700	242	275	327	355
Cu <sub>0.1</sub> -SiO <sub>2</sub> (0.9)	368	0.5	62	NA	572	625	670	235	280	337	350
Cu <sub>0.25</sub> -SiO <sub>2</sub> (0.75)	235	1.1	97	NA	570	633	NA	260	282	302	360
Cu <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub>	6	2.9	13	NA	568	>700	NA	250	297	635	330
Cu <sub>0.5</sub> -Ti-Al(8:1)	131	1.9	138	NA	612	700	>700	277	323	378	360
Cu <sub>0.15</sub> Y <sub>0.85</sub>	76	1.3	97	NA	NA	NA	NA	296	328	622	405
Cu <sub>0.5</sub> Y <sub>0.5</sub>	52	2.2	69	NA	580	678	>700	295	330	635	385
Cu <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub>	12	0.6	33	NA	655	700	>700	300	335	637	390
Cu-ZSM <sub>5</sub>	423	3	5.5	5.1	540	660	>700	280	340	465	260
Cu <sub>0.25</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.75)	110	5.5	78	NA	607	>700	NA	317	340	387	380
Cu <sub>0.5</sub> Mq <sub>0.5</sub>	29	4.1	36	NA	640	>700	NA	312	342	606	397
Cu <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub>	37	4.4	40	6	580	616	680	320	346	380	370
Cu <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	42	0.2	89	NA	555	605	>700	305	353	412	390
Cu <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub>	28	6.2	69	NA	572	600	653	342	365	407	392
Mq-SiO <sub>2</sub>	440	0.95	0.5	0	590	690	>700	275	390	570	200
Fe-ZrSiO <sub>2</sub>	378	1.3	3.3	5.6	670	>700	>700	NA	400	NA	250
CuO	11	0.1	14	NA	597	650	>700	368	411	509	425
Fe-ZSM <sub>5-50</sub>	~400	6	7.9	13.6	550	638	>700	335	418	660	200
Fe-ZSM <sub>5-30</sub>	~400	6.6	15.5	4.4	615	>700	>700	380	430	480	200
10% Zr-SiO <sub>2</sub>	400	0.32	1	9	535	635	>700	290	470	510	390
SiO <sub>2</sub>	387	0	2.5	NA	585	670	>700	315	490	670	NA
Al:Ti 1:8 800°C	47	2.4	2.2	2	594	683	767	453	500	569	430
Al:Ti 3:1 800°C	129	4.6	2.3	0	670	782	>800	474	515	726	510
Al:Ti 1:3 800°C	69	3.6	2.2	0	692	763	~800	486	517	544	500
Cu,Mq-ZSM <sub>5</sub>	360	7	16	3.4	650	>700	>700	395	535	670	260
Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub>	12	0.2	70	NA	555	600	690	420	538	585	404
Aq <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.85</sub>	36	2.7	66	0	680	>700	>>700	378	540	614	390
Cu <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.85</sub>	71	1.4	105	0.5	670	695	>700	480	540	570	440
Al:Ti 1:1 800°C	92	5.0	1.7	0	702	791	>800	510	542	642	510
CeZr1:1	129	12	36	1.5	620	675	>700	500	550	570	330
ZrO <sub>2</sub>	63	6.3	8.8	1.6	635	>700	NA	520	555	600	440
TiO <sub>2</sub> 600°C	26	2.3	3	1	615	NA	NA	500	556	574	NA
Ce-SiO <sub>2</sub>	408	0.4	4	1.5	615	674	>700	470	574	612	NA
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800°C	144	12.7	9.5	2.1	700	>800	>800	517	582	715	660
CeO <sub>2</sub>	106	3.1	30	1.2	670	695	>700	580	590	615	440
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112	3.1	48	NA	>700	NA	NA	575	605	645	420
Ag <sub>0.3</sub> La <sub>0.7</sub> MnO <sub>x</sub>	58	2.6	18	NA	690	>700	NA	413	615	651	370
Co <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.85</sub>	96	0.4	11	NA	>700	NA	NA	580	619	640	385
ZrPr 1:1	90	24.4	31	1.35	>700	>>700	>>>700	595	660	NA	200
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	39	15.2	60	0	583	>700	>>700	583	675	>700	500
CePr 1:1	93	3.6	39	1.24	>700	>>700	>>>700	643	677	688	500
Mn <sub>0.15</sub> Y <sub>0.85</sub>	134	4.3	202	NA	>700	NA	NA	640	692	772	413

【 0 0 7 5 】

[ 銅系材料 (本発明) ]

銅系材料の最も重要な特性が図3にまとめられている。また、表3も参照されたい。TPR状態の下での50%硫酸塩還元放出の温度は、Cu-ZrSiO<sub>2</sub>及びCu-SiO<sub>2</sub>について最も低く、低温放出は、Cu-ジルコニア、Cu-アルミナ、Cu-チタニア-アルミナ、Cu-ZSM5, Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び、銅濃度が高いイットリア、ランタ

ナ及びセリアを持つ銅系材料についても、見られた。しかしながら、後者の系は、少なくとも二つの脱離温度ピークを持ち、一つは低温で放出されるCuO又はCu高濃度相に明らかに関連しており、高温ピークは、純粋な酸化物との比較が示すように、イットリア、ランタナ又はセリアと関連している。そのため、これらの系は、500℃未満の温度で完全に再生することが不可能であるので、SO<sub>x</sub>トラップには適していない。Cu-ZnとCu-Ceの混合酸化物は、還元状態の下での脱硫温度が高過ぎる。データは、SiO<sub>2</sub>及びZr-SiO<sub>2</sub>上のCuが、最も低い完全還元再生温度を持ち、実用上完全な再生が、330℃で起こったことを示している(図4を参照)。Zrの添加は、低温での硫酸化を促進し、吸着容量を僅かに増大させる。SO<sub>2</sub>が硫黄還元の主要生成物であった。Cu-チタニア試料について、SO<sub>2</sub>脱着のピークを一つだけ見ることが出来るが、完全な再生には、400℃近くの高温を必要とする(図5を参照)。銅-アルミナについては、SO<sub>2</sub>脱着のピークが三つあり、そしてSO<sub>2</sub>の実用上完全な除去は450℃近くにあった(図6を参照)。銅-ジルコニア系はまた、435℃において蓄積した硫酸塩の全てを再生するのを可能とする。銅-インディアについては、SO<sub>2</sub>脱着のピークが三つあり、そしてSO<sub>2</sub>の完全な脱着は450℃近くにあった。

#### 【0076】

注目すべきは、これらの系が、還元状態の下で、純粋なCuOよりも低いSO<sub>2</sub>放出温度を持ち、そして、酸化物を支援するということである(表3を参照)。それは、銅とこれら酸化物との組合せが、硫酸塩を不安定にし、SO<sub>x</sub>トラップ特性に有益である、ということを示す。またおそらく、そのような混合酸化物の組合せの表面積が大きい故に、純粋なCuOと比較して、吸着容量が大幅に増大したことがわかった。これらの系は、Pt含有系とは対照的に、還元性状態の下で、主要生成物としてSO<sub>2</sub>を放出する。これらの系の重要な利点はまた、Cu-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除いて低コストであり、市販担体にCu-シリカ及びCu-アルミナ用に硝酸銅を含浸するという使い易い方法ということである。

#### 【0077】

Cu系の唯一の不利な点は、Pt含有材料と比較して、200℃という低温におけるSO<sub>2</sub>のSO<sub>3</sub>への酸化活性度の低下及びそれによるSO<sub>x</sub>除去度の低下である。しかし、Pt含有のディーゼル酸化触媒又は触媒付すすフィルターの下流にSO<sub>x</sub>トラップを配置することを考慮すれば、Cu系材料は、低温においてSO<sub>x</sub>除去に対処することが出来る。

#### 【0078】

要約すると、Cu含有吸着材、特に、Cu/SiO<sub>2</sub>、Cu/ZrSiO<sub>2</sub>、そしてまたCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu/ZrO<sub>2</sub>、Cu/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が、可逆性SO<sub>x</sub>トラップ材料としての利用に最も有望である。

#### 【0079】

##### [非可逆性SO<sub>x</sub>トラップ]

「非可逆性トラップ」という用語は、トラップが、300～450℃というNO<sub>x</sub>トラップの典型的な温度範囲において、再生され得ない、ということの意味する。このトラップの脱硫(再生)は、別個の動作モードを必要とし、リッチ状態の下で温度を高めることが必要になる。そのようなトラップは、可逆性トラップより魅力が無いが、そのようなトラップも脱硫動作の間にNO<sub>x</sub>トラップの硫黄被毒を防止することになるので、現在のNO<sub>x</sub>トラップ技術以前においては利点があったであろう。結果として、NO<sub>x</sub>トラップの性能は劣化はしないことになり、リッチ状態の下で10～20分間、温度を600～650℃まで上昇させることにより、現在の脱硫制御と同じモードにおいて脱硫が行なわれ得る。そのようなトラップはまた、リーン状態でさえも脱硫され得るときには、定置エンジン、産業用発電設備などのSO<sub>x</sub>除去に価値がある。

#### 【0080】

この観点から、非可逆性トラップの候補材料は、200～500℃で高いSO<sub>x</sub>吸蔵能力を持たなければならない。試験された材料から(表3を参照)、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>とPrZr混合酸化物が、Pt含有材料(表2を参照)の200℃という低温におけるものに匹敵する、良好な特性を示している。Pt触媒の不利な点、すなわち、高コスト、特に産業用発

10

20

30

40

50

電設備における排気成分による非可逆性被毒、還元性状態の下での $H_2S$ 放出（図2を参照）、を考慮すると、これらプラセオジミア系は、そのような用途の可能性を持つ。Mn-Y混合酸化物は、最も高い吸着容量を示したが、低温において脱硫に関して低活性であり、より高い脱硫温度を必要とした（表3を参照）。

【0081】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、可逆性 $SO_x$ トラップ材料を銅含有材料、特に $Cu/SiO_2$ 、 $Cu/ZrSiO_2$ 、 $Cu/Al_2O_3$ 、 $Cu/TiO_2-Al_2O_3$ 、 $Cu/ZrO_2$ 及び $Cu/In_2O_3$ の少なくとも一つにすることにより、可逆性 $SO_x$ トラップ材料としての基礎的要件を満たすことができる。そして、これらの材料は、リーン状態の下で広い温度範囲（200～500℃）で硫酸塩としての $SO_x$ 吸着の容量が大きくかつ吸着率も良くなる一方、低温（250～450℃）で、蓄積した硫酸塩を $SO_2$ として放出することができる。

【0082】

また、リーン状態の下で $SO_x$ を収集することが出来、別個の動作モードにおける高温においてのみ再生され得る非可逆性 $SO_x$ トラップを、プラセオジミア、ジルコニア-プラセオジミア及び混合Mn-イットリアにすることにより、非可逆性 $SO_x$ トラップの適切な特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の $SO_x$ トラップを含む排気システムの作動を示す概念図である。

【図2】比較例のTPR-Ms試験の結果を示すグラフである。

【図3】各種Cu含有材料の $SO_x$ 吸着特性を示すグラフである。

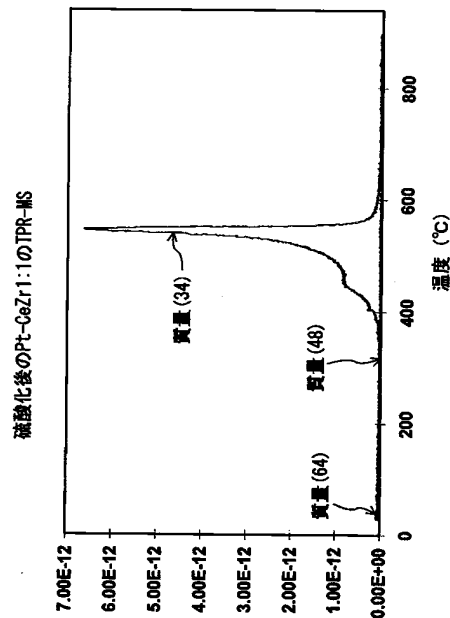
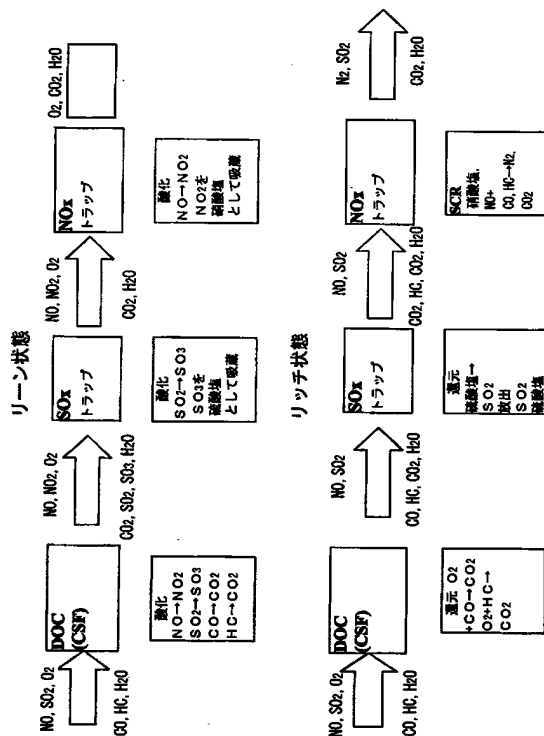
【図4】本発明の実施例のTPR-Ms試験の結果を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例のTPR-Ms試験の結果を示すグラフである。

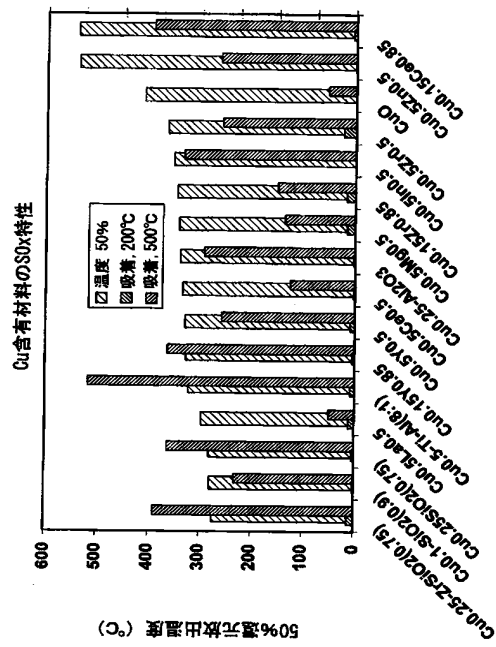
【図6】本発明の実施例のTPR-Ms試験の結果を示すグラフである。

【図1】

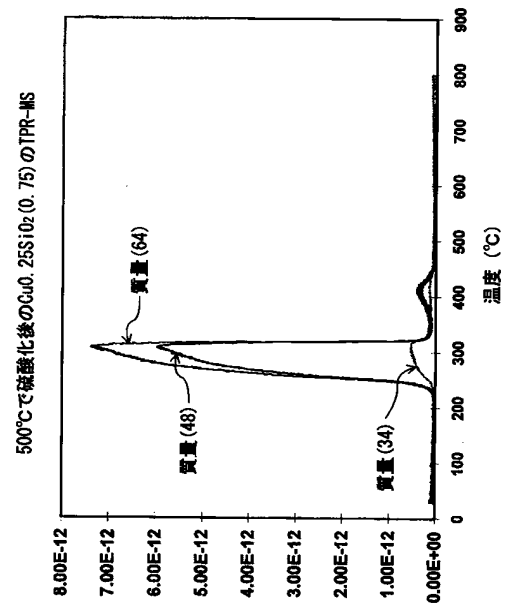
【図2】



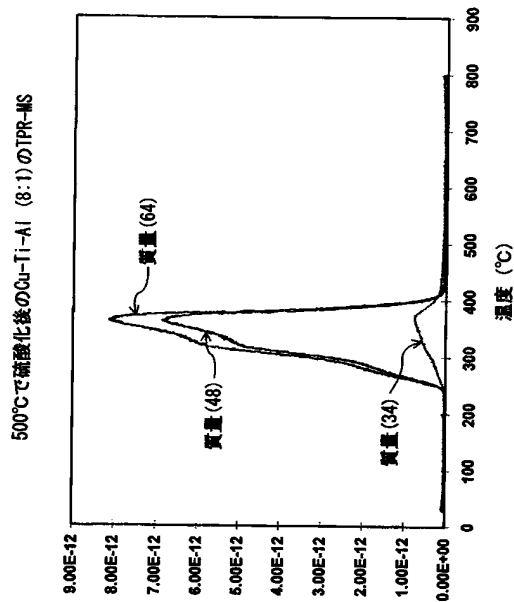
【図 3】



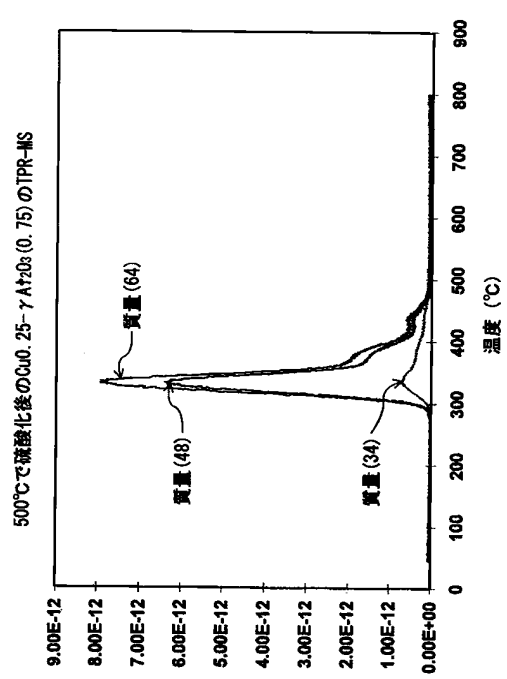
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/825	F 0 1 N 3/10	A
B 0 1 J 23/835	F 0 1 N 3/24	E
F 0 1 N 3/02	B 0 1 J 23/82	A
F 0 1 N 3/10	B 0 1 D 53/36	D
F 0 1 N 3/24		

(74)代理人 100115059  
弁理士 今江 克実

(74)代理人 100117710  
弁理士 原田 智雄

(72)発明者 アルバート エヌ シガボフ  
ドイツ国 アーヘン 5 2 0 7 2, ヘンリチシュトラッセ 4 4 アパートメント 2 3 1

(72)発明者 アレクセイ エー デュブコフ  
ドイツ国 アーヘン 5 2 0 6 4, フーベルトウスシュトラッセ 5 9

(72)発明者 ブレンダン パトリック カーベリー  
ドイツ国 アーヘン 5 2 0 7 2, アム アルテン バーンダム 3 6

(72)発明者 クリフォード ノーマン モントルイユ  
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 5 4, リボニア ブラックバーン 1 3 9 7 6

(72)発明者 ジョージ ウェード グラハム  
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 5, アン アーバー, プラシド ウェイ 2 4 2 4

(72)発明者 ロバート ウォルター マッケープ  
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 0 7 6, ラスラップ ヴィレッジ, サン クウェンティン ド  
ライヴ 1 8 5 9 1

(72)発明者 ウーサン チュン  
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 7 0, プリマス ホブキンズ ドライヴ 1 1 8 2 7

F ターム(参考) 3G090 AA02 AA03 BA01  
3G091 AA12 AA17 AA18 AB02 AB06 BA11 BA13 BA14 BA15 BA39  
GB01W  
4D019 AA01 BC07 CB04  
4D048 AA02 AB01 AB03 BA03X BA06X BA07X BA08X BA17X BA18X BA28X  
BA35X BA41X BA42X CD05 EA04 EA08  
4G069 AA03 AA04 BA01A BA01B BA02A BA02B BA04A BA04B BA05A BA05B  
BB04A BB04B BB06A BB06B BC18A BC18B BC31A BC31B BC40A BC40B  
BC44A BC44B BC51A BC51B BC62A BC62B CA03 CA07 CA12 CD05  
DA05 DA06 ED07